

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-89615

(P2001-89615A)

(43) 公開日 平成13年4月3日 (2001.4.3)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マ-ド* (参考)
C 0 8 L 23/06		C 0 8 L 23/06	
B 2 9 C 41/04		B 2 9 C 41/04	
C 0 8 J 5/00	C E S	C 0 8 J 5/00	C E S
C 0 8 L 23/08		C 0 8 L 23/08	
23/16		23/16	

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 8 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2000-194925(P2000-194925)	(71) 出願人	000005887 三井化学株式会社 東京都千代田区霞が関三丁目2番5号
(22) 出願日	平成12年6月23日 (2000.6.23)	(72) 発明者	辻 洋一郎 千葉県市原市千種海岸3番地 三井化学株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願平11-202678	(72) 発明者	田 中 睦 浩 千葉県市原市千種海岸3番地 三井化学株式会社内
(32) 優先日	平成11年7月16日 (1999.7.16)	(74) 代理人	100081994 弁理士 鈴木 俊一郎 (外1名)
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		

(54) 【発明の名称】 回転成形用ポリエチレン樹脂組成物およびその組成物を用いた回転成形体

(57) 【要約】

【解決手段】本発明の回転成形用ポリエチレン樹脂組成物は、密度が $0.880 \sim 0.930 \text{ g/cm}^3$ 、MFRが $0.01 \sim 5 \text{ g/10分}$ であるエチレン・ α -オレフィン共重合体(A)と、密度が $0.931 \sim 0.974 \text{ g/cm}^3$ 、MFRが $0.5 \sim 20 \text{ g/10分}$ であるエチレン単独重合体またはエチレン・ α -オレフィン共重合体(B)とを含有してなり、両成分の重量比((A)/(B))が $10/90 \sim 50/50$ であり、かつ両成分からなるブレンド物の密度が $0.920 \sim 0.960 \text{ g/cm}^3$ 、MFRが $1 \sim 10 \text{ g/10分}$ である。成分(A)がメタロセン系オレフィン重合用触媒を用いて調製された共重合体であり、成分(B)がメタロセン系またはチーグラ系オレフィン重合用触媒を用いて調製された(共)重合体であることが好ましい。本発明の回転成形体は、上記ポリエチレン樹脂組成物からなる。

【効果】本発明によれば、回転成形性に優れ、従来のポリエチレン回転成形体よりも、さらに耐衝撃性と耐環境応力亀裂性に優れる回転成形体を調製できる回転成形用ポリエチレン樹脂組成物およびその組成物を用いた回転成形体を提供できる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】エチレンと炭素原子数3～20の α -オレフィンとからなり、密度 (ASTM D 1505) が0.880～0.930 g/cm³の範囲内にあり、メルトフローレート (MFR; ASTM D 1238, 190℃、荷重2.16kg) が0.01～5 g/10分の範囲内にあるエチレン・ α -オレフィン共重合体 (A) と、エチレンまたはエチレンと炭素原子数3～20の α -オレフィンとからなり、密度 (ASTM D 1505) が0.931～0.974 g/cm³の範囲内にあり、メルトフローレート (MFR; ASTM D 1238, 190℃、荷重2.16kg) が0.5～20 g/10分の範囲内にあるエチレン単重合体またはエチレン・ α -オレフィン共重合体 (B) とを含有してなる樹脂組成物であり、該樹脂組成物中におけるエチレン・ α -オレフィン共重合体 (A) とエチレン単重合体またはエチレン・ α -オレフィン共重合体 (B) との重量比 (A)/(B) が10/90～50/50であり、かつ、エチレン・ α -オレフィン共重合体 (A) とエチレン単重合体またはエチレン・ α -オレフィン共重合体 (B) とからなるブレンド物の密度 (ASTM D 1505) が0.920～0.960 g/cm³の範囲内にあり、メルトフローレート (MFR; ASTM D 1238, 190℃、荷重2.16kg) が1～10 g/10分の範囲内にあることを特徴とする回転成形用ポリエチレン樹脂組成物。

【請求項2】前記エチレン・ α -オレフィン共重合体 (A)、エチレン単重合体およびエチレン・ α -オレフィン共重合体 (B) が、メタロセン系オレフィン重合用触媒を用いて調製された (共) 重合体であることを特徴とする請求項1に記載の回転成形用ポリエチレン樹脂組成物。

【請求項3】前記エチレン・ α -オレフィン共重合体 (A) がメタロセン系オレフィン重合用触媒を用いて調製された共重合体であり、かつ、前記エチレン単重合体およびエチレン・ α -オレフィン共重合体 (B) がチーグラー系オレフィン重合用触媒を用いて調製された (共) 重合体であることを特徴とする請求項1に記載の回転成形用ポリエチレン樹脂組成物。

【請求項4】前記エチレン・ α -オレフィン共重合体 (A)、エチレン単重合体およびエチレン・ α -オレフィン共重合体 (B) が、チーグラー系オレフィン重合用触媒を用いて調製された (共) 重合体であることを特徴とする請求項1に記載の回転成形用ポリエチレン樹脂組成物。

【請求項5】前記エチレン・ α -オレフィン共重合体 (A) がチーグラー系オレフィン重合用触媒を用いて調製された共重合体であり、かつ、前記エチレン単重合体およびエチレン・ α -オレフィン共重合体 (B) がメタロセン系オレフィン重合用触媒を用いて調製された (共) 重合体であることを特徴とする請求項1に記載の

回転成形用ポリエチレン樹脂組成物。

【請求項6】30メッシュ以下の粒径を有することを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載の回転成形用ポリエチレン樹脂組成物。

【請求項7】請求項1～6のいずれかに記載の回転成形用ポリエチレン樹脂組成物からなることを特徴とする回転成形体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の技術分野】本発明は、回転成形用ポリエチレン樹脂組成物およびその組成物を用いた回転成形体に関し、さらに詳しくは、中空成形品、複雑な成形品等たとえば貯水タンクの製造に適したポリエチレン樹脂組成物、特に耐衝撃性と耐環境応力亀裂性 (ESCR) に優れた回転成形体の調製が可能な回転成形用ポリエチレン樹脂組成物、およびその組成物を用いた回転成形体に関する。

【0002】

【発明の技術的背景】従来より回転成形法を用いてタンク、容器、日用品、家具、園芸用品、アウトドア用品等の製品が生産されている。これらの生産で使用される素材としては、機械的強度特性、特に耐衝撃性と耐環境応力亀裂性 (ESCR) に優れていることが要求されている。このような要求に応える回転成形用の素材として、主にポリエチレン樹脂が使用されてきた。

【0003】しかしながら、ポリエチレン樹脂から回転成形して得られた製品は、耐衝撃性、剛性および耐環境応力亀裂性のいずれか一つないし二つの物性に優れているものの、すべての物性に優れたポリエチレン樹脂は少なく、より一層の物性バランスに優れた製品が求められていた。

【0004】本願出願人に係る特開平9-194537号公報には、密度が0.920～0.955 g/cm³であり、溶融指数 (MFR) が1～20 g/10分であり、かつ、分子量分布 (Mw/Mn) が2～3であるエチレン・ α -オレフィンランダム共重合体からなり、粒径が30メッシュ以下である回転成形用樹脂が記載されている。この樹脂から成形された回転成形体は、特に耐衝撃性、剛性および耐環境ストレスクラック性 (ESCR) のバランスに優れ、実用上全く問題はない。

【0005】しかしながら、この樹脂から成形された回転成形体に比し、耐衝撃性および耐環境応力亀裂性 (ESCR) が更に優れた回転成形体を提供できるような回転成形用ポリエチレン樹脂が望まれている。

【0006】そこで、本願発明者らは、その要求に応えるために鋭意研究し、エチレンと炭素原子数3～20の α -オレフィンとからなり、密度 (ASTM D 1505) が0.880～0.930 g/cm³の範囲内にあり、メルトフローレート (ASTM D 1238, 190℃、荷重2.16kg) が0.01～5 g/10分の範囲内にあるエチレン・ α

-オレフィン共重合体(A)と、エチレンまたはエチレンと炭素原子数3~20の α -オレフィンとからなり、密度が0.931~0.974 g/cm³の範囲内にあり、メルトフローレートが0.5~20 g/10分の範囲内にあるエチレン単独重合体またはエチレン・ α -オレフィン共重合体(B)とを特定の重量比で含有してなり、エチレン・ α -オレフィン共重合体(A)とエチレン単独重合体またはエチレン・ α -オレフィン共重合体(B)とからなるブレンド物の密度が0.920~0.960 g/cm³の範囲内にあり、メルトフローレートが1~10 g/10分の範囲内にある樹脂組成物を用いて回転成形することにより、耐衝撃性および耐環境応力亀裂性に優れたポリエチレン回転成形体を得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0007】

【発明の目的】本発明は、従来のポリエチレン回転成形体よりも、さらに耐衝撃性と耐環境応力亀裂性(ESCR)に優れた回転成形体の調製が可能な回転成形用ポリエチレン樹脂組成物およびその組成物を用いた回転成形体を提供することを目的としている。

【0008】

【発明の概要】本発明に係る回転成形用ポリエチレン樹脂組成物は、エチレンと炭素原子数3~20の α -オレフィンとからなり、密度(ASTM D 1505)が0.880~0.930 g/cm³の範囲内にあり、メルトフローレート(MFR; ASTM D 1238, 190°C, 荷重2.16kg)が0.01~5 g/10分の範囲内にあるエチレン・ α -オレフィン共重合体(A)と、エチレンまたはエチレンと炭素原子数3~20の α -オレフィンとからなり、密度(ASTM D 1505)が0.931~0.974 g/cm³の範囲内にあり、メルトフローレート(MFR; ASTM D 1238, 190°C, 荷重2.16kg)が0.5~20 g/10分の範囲内にあるエチレン単独重合体またはエチレン・ α -オレフィン共重合体(B)とを含有してなる樹脂組成物であり、該樹脂組成物中におけるエチレン・ α -オレフィン共重合体(A)とエチレン単独重合体またはエチレン・ α -オレフィン共重合体(B)との重量比((A)/(B))が10/90~50/50であり、かつ、エチレン・ α -オレフィン共重合体(A)とエチレン単独重合体またはエチレン・ α -オレフィン共重合体(B)とからなるブレンド物の密度(ASTM D 1505)が0.920~0.960 g/cm³の範囲内にあり、メルトフローレート(MFR; ASTM D 1238, 190°C, 荷重2.16kg)が1~10 g/10分の範囲内にあることを特徴としている。

【0009】本発明に係る回転成形用ポリエチレン樹脂組成物は、エチレン・ α -オレフィン共重合体(A)、エチレン単独重合体およびエチレン・ α -オレフィン共重合体(B)の調製の際に用いられるオレフィン重合用触媒により、次の4つの態様に分けられる。

(1) 前記エチレン・ α -オレフィン共重合体(A)、およびエチレン単独重合体またはエチレン・ α -オレフィン共重合体(B)が、メタロセン系オレフィン重合用触媒を用いて調製された(共)重合体である樹脂組成物。

(2) 前記エチレン・ α -オレフィン共重合体(A)がメタロセン系オレフィン重合用触媒を用いて調製された共重合体であり、かつ、前記エチレン単独重合体およびエチレン・ α -オレフィン共重合体(B)がチーグラール系オレフィン重合用触媒を用いて調製された(共)重合体である樹脂組成物。

(3) 前記エチレン・ α -オレフィン共重合体(A)、エチレン単独重合体およびエチレン・ α -オレフィン共重合体(B)が、チーグラール系オレフィン重合用触媒を用いて調製された(共)重合体である樹脂組成物。

(4) 前記エチレン・ α -オレフィン共重合体(A)がチーグラール系オレフィン重合用触媒を用いて調製された共重合体であり、かつ、前記エチレン単独重合体およびエチレン・ α -オレフィン共重合体(B)がメタロセン系オレフィン重合用触媒を用いて調製された(共)重合体である樹脂組成物。

【0010】これらの樹脂組成物(1)~(4)の中でも、メタロセン系オレフィン重合用触媒を用いて調製されたエチレン・ α -オレフィン共重合体(A)と、メタロセン系もしくはチーグラール系オレフィン重合用触媒を用いて調製されたエチレン単独重合体またはエチレン・ α -オレフィン共重合体(B)とを含有してなる樹脂組成物(1)、(2)が好ましい。特に、メタロセン系オレフィン重合用触媒を用いて調製されたエチレン・ α -オレフィン共重合体(A)と、チーグラール系オレフィン重合用触媒を用いて調製されたエチレン単独重合体またはエチレン・ α -オレフィン共重合体(B)とを含有してなる組成物が好ましい。

【0011】本発明に係る回転成形体は、上記の、本発明に係る回転成形用ポリエチレン樹脂組成物からなることを特徴としている。

【0012】

【発明の具体的説明】以下、本発明に係る回転成形用ポリエチレン樹脂組成物およびその組成物を用いた回転成形体について具体的に説明する。

【0013】本発明に係る回転成形用ポリエチレン樹脂組成物は、エチレン・ α -オレフィン共重合体(A)と、この共重合体(A)と密度を異にするエチレン単独重合体またはエチレン・ α -オレフィン共重合体(B)とを含有してなり、かつ、エチレン・ α -オレフィン共重合体(A)とエチレン単独重合体またはエチレン・ α -オレフィン共重合体(B)とからなる樹脂組成物の密度とメルトフローレートが特定の範囲にある。

【0014】エチレン・ α -オレフィン共重合体(A)本発明で用いられるエチレン・ α -オレフィン共重合体

(A)は、エチレンと炭素原子数3~20の α -オレフィンとの共重合体であり、密度 (ASTM D 1505) が0.880~0.930 g/cm³、好ましくは0.885~0.925 g/cm³、さらに好ましくは0.890~0.920 g/cm³であり、メルトフローレート (MFR; ASTM D 1238, 190°C、2.16kg荷重) が0.01~5 g/10分、好ましくは0.05~4.5 g/10分、さらに好ましくは0.1~4.0 g/10分である。

【0015】上記の炭素原子数が3~20の α -オレフィンとしては、具体的には、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、2-メチル-1-ブテン、3-メチル-1-ブテン、1-ヘキセン、3-メチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、3,3-ジメチル-1-ブテン、1-ヘプテン、メチル-1-ヘキセン、ジメチル-1-ペンテン、トリメチル-1-ブテン、エチル-1-ペンテン、1-オクテン、メチル-1-ペンテン、ジメチル-1-ヘキセン、トリメチル-1-ペンテン、エチル-1-ヘキセン、メチルエチル-1-ペンテン、ジエチル-1-ブテン、プロピル-1-ペンテン、1-デセン、メチル-1-ノネン、ジメチル-1-オクテン、トリメチル-1-ヘプテン、エチル-1-オクテン、メチルエチル-1-ヘプテン、ジエチル-1-ヘキセン、1-ドデセン、1-ヘキサドセンなどが挙げられる。

【0016】これらの α -オレフィンは、単独で、あるいは2種以上組み合わせて用いることができる。本発明で好ましく用いられるエチレン・ α -オレフィン共重合体(A)は、エチレン・1-ブテン共重合体、エチレン・1-ペンテン共重合体、エチレン・1-ヘキセン共重合体、エチレン・4-メチル-1-ペンテン共重合体、エチレン・1-オクテン共重合体である。

【0017】上記のような物性を有するエチレン・ α -オレフィン共重合体(A)は、従来公知のチーグラ系またはメタロセン系オレフィン重合用触媒、好ましくはメタロセン系オレフィン重合用触媒の存在下に、エチレンと炭素原子数3~20の α -オレフィンとを共重合して調製することができる。

【0018】エチレン単独重合体またはエチレン・ α -オレフィン共重合体(B)

本発明で用いられるエチレン単独重合体またはエチレン・ α -オレフィン共重合体(B)は、エチレンのみからなる重合体またはエチレンと炭素原子数3~20の α -オレフィンとの共重合体であり、密度 (ASTM D 1505) が0.931~0.974 g/cm³、好ましくは0.935~0.970 g/cm³、さらに好ましくは0.938~0.968 g/cm³であり、メルトフローレート (MFR; ASTM D 1238, 190°C、2.16kg荷重) が0.5~20 g/10分、好ましくは1.0~19 g/10分、さらに好ましくは1.5~18 g/10分である。

【0019】上記の炭素原子数が3~20の α -オレ

フィンの具体例としては、上述したエチレン・ α -オレフィン共重合体(A)を構成する炭素原子数3~20の α -オレフィンと同じ具体例を挙げることができる。炭素原子数3~20の α -オレフィンは、1種単独で、あるいは2種以上組み合わせて用いることができる。

【0020】本発明で好ましく用いられるエチレン・ α -オレフィン共重合体(B)は、エチレン・1-ブテン共重合体、エチレン・1-ペンテン共重合体、エチレン・1-ヘキセン共重合体、エチレン・4-メチル-1-ペンテン共重合体、エチレン・1-オクテン共重合体である。

【0021】上記のような物性を有するエチレン単独重合体またはエチレン・ α -オレフィン共重合体(B)は、従来公知のチーグラ系またはメタロセン系オレフィン重合用触媒の存在下に、エチレンを単独重合、またはエチレンと炭素原子数3~20の α -オレフィンとを共重合して調製することができる。

【0022】本発明において、エチレン・ α -オレフィン共重合体(A)としてメタロセン系オレフィン重合用触媒を用いて調製されたエチレン・ α -オレフィン共重合体を用いる場合には、エチレン単独重合体またはエチレン・ α -オレフィン共重合体(B)としてメタロセン系オレフィン重合用触媒を用いて調製されたエチレン単独重合体またはエチレン・ α -オレフィン共重合体を用いることができるし、また、チーグラ系オレフィン重合用触媒を用いて調製されたエチレン単独重合体またはエチレン・ α -オレフィン共重合体を用いることもできる。

【0023】また、エチレン・ α -オレフィン共重合体(A)としてチーグラ系オレフィン重合用触媒を用いて調製されたエチレン・ α -オレフィン共重合体を用いる場合には、エチレン単独重合体またはエチレン・ α -オレフィン共重合体(B)としてチーグラ系オレフィン重合用触媒を用いて調製されたエチレン単独重合体またはエチレン・ α -オレフィン共重合体を用いられる。

【0024】上記の中では、メタロセン系オレフィン重合用触媒を用いて調製されたエチレン・ α -オレフィン共重合体(A)と成分(B)としてチーグラ系オレフィン重合用触媒を用いて調製されたエチレン単独重合体との組み合わせが好ましい。

【0025】回転成形用ポリエチレン樹脂組成物

本発明に係る回転成形用ポリエチレン樹脂組成物は、上記のエチレン・ α -オレフィン共重合体(A)とエチレン単独重合体またはエチレン・ α -オレフィン共重合体(B)とを含有してなる。

【0026】この樹脂組成物におけるエチレン・ α -オレフィン共重合体(A)とエチレン単独重合体またはエチレン・ α -オレフィン共重合体(B)との重量比((A)/(B))は、10/90~50/50、好ましくは15/85~45/55、さらに好ましくは20/80~40/60である。

【0027】また、本発明に係る回転成形用ポリエチレン樹脂組成物は、エチレン・ α -オレフィン共重合体(A)とエチレン単重合体またはエチレン・ α -オレフィン共重合体(B)とからなるブレンド物の密度(AS TM D 1505)が0.920~0.960 g/cm³、好ましくは0.922~0.958 g/cm³、さらに好ましくは0.925~0.955 g/cm³、特に好ましくは0.930~0.955 g/cm³の範囲内にあり、メルトフローレート(MFR; ASTM D 1238, 190℃、荷重2.16kg)が1~10 g/10分、好ましくは1.5~9 g/10分、さらに好ましくは2.0~8 g/10分の範囲内にある。この樹脂組成物の密度が上記範囲内にあると、剛性と機械強度に優れた回転成形体が得られる。また、この樹脂組成物のメルトフローレートが上記範囲内にあると、回転成形性が良好で、外観に優れたポリエチレン回転成形体を得られる。

【0028】回転成形用ポリエチレン樹脂組成物の調製本発明に係る回転成形用ポリエチレン樹脂組成物は、上述したように、エチレン・ α -オレフィン共重合体(A)とエチレン単重合体またはエチレン・ α -オレ

フィン共重合体(B)とを含有している。

【0029】このポリエチレン樹脂組成物中に、有機または無機充填剤、酸化防止剤、耐熱安定剤、紫外線吸収剤、難燃剤、帯電防止剤、滑剤、発泡剤、着色剤、離形剤、耐候安定剤などの添加剤を、本発明の目的を損なわない範囲で配合することができる。

【0030】本発明に係る回転成形用ポリエチレン樹脂組成物は、パウダーでも、ペレットでもよく、回転成形に使用する際にパウダーであればよい。本発明に係る回転成形用ポリエチレン樹脂組成物がペレットである場合には、回転成形の使用時に、このペレットを粉砕してパウダーにする。

【0031】本発明で用いられるポリエチレン樹脂組成物のパウダーの粒径は、30メッシュ以下、好ましくは40~100メッシュであることが望ましい。粒径が上記範囲内にあるパウダーを用いると、回転成形性が良好で、外観に優れた回転成形体を得られる。

【0032】本発明に係る回転成形用ポリエチレン樹脂組成物は、従来公知の方法、たとえばエチレン・ α -オレフィン共重合体(A)、エチレン単重合体またはエチレン・ α -オレフィン共重合体(B)、および任意に上記のような添加剤を、従来公知の混練装置たとえば押出機、バンバリーミキサー、ニーダー、ヘンシェルミキサーなどを用いて溶融混練した後、冷凍粉碎、機械粉碎等の手段によってパウダー化することにより得ることができる。

【0033】また、メタロセン系オレフィン重合用触媒の存在下に、エチレンと炭素原子数3~20の α -オレフィンとを共重合してエチレン・ α -オレフィン共重合体(A)を調製する工程と、メタロセン系またはチーグ

ラー系オレフィン重合用触媒の存在下に、エチレンを単重合またはエチレンと炭素原子数3~20の α -オレフィンとを共重合してエチレン単重合体またはエチレン・ α -オレフィン共重合体(B)を調製する工程とを連続的に行ない、次いで、得られた樹脂組成物を冷凍粉碎、機械粉碎等の手段によってパウダー化することにより、本発明に係る回転成形用ポリエチレン樹脂組成物を得ることができる。また、このパウダー化を行なう前に、樹脂組成物と添加剤とを混練装置で溶融混練してもよい。

【0034】同様に、エチレン・ α -オレフィン共重合体(A)とエチレン単重合体またはエチレン・ α -オレフィン共重合体(B)がともにチーグラー系オレフィン重合用触媒を用いて調製される場合には、チーグラー系オレフィン重合用触媒の存在下に、エチレンと炭素原子数3~20の α -オレフィンとを共重合してエチレン・ α -オレフィン共重合体(A)を調製する工程と、チーグラー系オレフィン重合用触媒の存在下に、エチレンを単重合またはエチレンと炭素原子数3~20の α -オレフィンとを共重合してエチレン単重合体またはエチレン・ α -オレフィン共重合体(B)を調製する工程とを連続的に行ない、次いで、得られた樹脂組成物を冷凍粉碎、機械粉碎等の手段によってパウダー化することにより、本発明に係る回転成形用ポリエチレン樹脂組成物を得ることができる。また、このパウダー化を行なう前に、樹脂組成物と添加剤とを混練装置で溶融混練してもよい。

【0035】また、チーグラー系オレフィン重合用触媒の存在下に、エチレンと炭素原子数3~20の α -オレフィンとを共重合してエチレン・ α -オレフィン共重合体(A)を調製する工程と、メタロセン系オレフィン重合用触媒の存在下に、エチレンを単重合またはエチレンと炭素原子数3~20の α -オレフィンとを共重合してエチレン単重合体またはエチレン・ α -オレフィン共重合体(B)を調製する工程とを連続的に行ない、次いで、得られた樹脂組成物を冷凍粉碎、機械粉碎等の手段によってパウダー化することにより、本発明に係る回転成形用ポリエチレン樹脂組成物を得ることができる。また、このパウダー化を行なう前に、樹脂組成物と添加剤とを混練装置で溶融混練してもよい。

【0036】回転成形体

本発明に係る回転成形体は、上述した本発明に係る回転成形用ポリエチレン樹脂組成物から回転成形法により製造される。この回転成形に際して用いられるポリエチレン樹脂組成物の形態は、上述したようにパウダーである。

【0037】本発明に係る回転成形体は、従来公知の方法で調製することができる。具体的には、一軸または直交する二軸の周りに回転する金型、揺動回転する金型等の中に、本発明に係る回転成形用ポリエチレン樹脂組成

物のパウダーを入れ、密閉状態で金型の内部表面に付着、融着させ、次いで、金型を冷却して金型内表面に形成された成形体を取り出すことにより、本発明に係る回転成形体を得ることができる。

【0038】なお、上記金型の内面に、シボ模様が形成されていてもよいし、また形成されていなくてもよい。

【0039】

【発明の効果】本発明に係る回転成形用ポリエチレン樹脂組成物は、2種類の特定のエチレン・ α -オレフィン共重合体、または特定のエチレン・ α -オレフィン共重合体とエチレン単重合体を含有すると同時に、両(共)重合体からなるブレンド物の密度とメルトフローレートが特定の範囲にあるので、回転成形性に優れ、従来のポリエチレン回転成形体よりも、さらに耐衝撃性と耐環境応力亀裂性(ESCR)に優れた回転成形体を提供することができる。

【0040】本発明に係る回転成形体は、本発明に係る回転成形用ポリエチレン樹脂組成物から形成されているので、従来のポリエチレン回転成形体よりも、さらに耐衝撃性と耐環境応力亀裂性(ESCR)に優れている。

【0041】したがって、本発明に係る回転成形用ポリエチレン樹脂組成物は、中空製品や複雑な形状の製品を製造するのに適しており、大型あるいは小型のタンク(たとえば貯水タンク)、容器、ボール、園芸用品、家具、機械部品、異型断面をもつ中空体、アウトドア用品等の製造の適している。

【0042】

【実施例】以下に、本発明を実施例により説明するが、本発明は、これら実施例により何ら限定されるものではない。

【0043】なお、実施例、比較例で用いたエチレン・ α -オレフィン共重合体およびエチレン単重合体は次の通りである。

単重合により調製したエチレン単重合体またはエチレン・ α -オレフィン共重合体

(1) エチレン・1-ヘキセン共重合体(M-PE(1))

触媒: ジルコニウムを含むメタロセン系オレフィン重合用触媒

密度(ASTM D 1505): 0.905 g/cm³

MFR (ASTM D 1238, 190°C, 2.16kg荷重): 1 g/10分

(2) エチレン・1-ヘキセン共重合体(M-PE(2))

触媒: ジルコニウムを含むメタロセン系オレフィン重合用触媒

密度(ASTM D 1505): 0.905 g/cm³

MFR (ASTM D 1238, 190°C, 2.16kg荷重): 4 g/10分

(3) エチレン・1-ブテン共重合体(Z-PE(1))

触媒: チーグラ系オレフィン重合用触媒

密度(ASTM D 1505): 0.957 g/cm³

MFR (ASTM D 1238, 190°C, 2.16kg荷重): 8.3 g/10分

(4) エチレン・プロピレン共重合体(Z-PE(2))

触媒: チーグラ系オレフィン重合用触媒

密度(ASTM D 1505): 0.966 g/cm³

MFR (ASTM D 1238, 190°C, 2.16kg荷重): 12.5 g/10分

(5) エチレン・プロピレン共重合体(Z-PE(3))

触媒: チーグラ系オレフィン重合用触媒

密度(ASTM D 1505): 0.970 g/cm³

MFR (ASTM D 1238, 190°C, 2.16kg荷重): 16 g/10分

(6) エチレン・プロピレン共重合体(Z-PE(4))

触媒: チーグラ系オレフィン重合用触媒

密度(ASTM D 1505): 0.965 g/cm³

MFR (ASTM D 1238, 190°C, 2.16kg荷重): 11 g/10分

(7) エチレン単重合体(Z-PE(5))

触媒: チーグラ系オレフィン重合用触媒

密度(ASTM D 1505): 0.968 g/cm³

MFR (ASTM D 1238, 190°C, 2.16kg荷重): 5.2 g/10分

(8) エチレン・4-メチル-1-ペンテン共重合体(Z-PE(6))

触媒: チーグラ系オレフィン重合用触媒

密度(ASTM D 1505): 0.944 g/cm³

MFR (ASTM D 1238, 190°C, 2.16kg荷重): 7.1 g/10分

【0044】

【実施例1】上記のエチレン・1-ヘキセン共重合体(M-PE(1))30重量部と上記エチレン・1-ブテン共重合体(Z-PE(1))70重量部とを、40mmφ一軸押出機を用いて200°Cで熔融混練し、ポリエチレン樹脂組成物を調製した。

【0045】次いで、この組成物を冷凍粉砕し、30メッシュ以下の粒径を有するパウダーを調製し、このパウダーを円筒容器状の金型に入れ、金型温度270°C、成形時間(加熱8分、スミージング2分、冷却5分)の条件で回転成形し、肉厚3mmの成形体(円筒容器)を得た。

【0046】得られた成形体から試験片をとり、引張試験、オルゼン剛性試験、アイゾット衝撃試験および環境応力亀裂試験を下記の方法に従って行なった。その結果を第1表に示す。

試験方法

(1) 引張試験

引張試験は、ASTM D-638に準拠して、引張速度50mm/分の条件で行ない、降伏点応力、破断点抗張力および破断点伸びを測定した。

(2) オルゼン剛性試験

オルゼン剛性試験は、ASTM D-747に準拠して行なった。

(3) アイゾット衝撃試験

アイゾット衝撃試験は、JIS K-7110に準拠し、ノッチ付きの条件下で、-20℃で行なった。

(4) 環境応力亀裂試験

環境応力亀裂試験は、ASTM D-1698に準拠し、10%アンタロックス(CO-630)溶液を用い、50℃で行なった。サンプル厚みは3mmのものをを用いた。第1表中の数値は、50%破壊時間(hr)を示す。

【0047】

【実施例2】実施例1において、エチレン・1-ヘキセン共重合体(M-PE(1))を40重量部用い、かつ、エチレン・1-ブテン共重合体(Z-PE(1))70重量部の代わりに、上記エチレン・プロピレン共重合体(Z-PE(2))を60重量部用いた以外は、実施例1と同様にして、ポリエチレン樹脂組成物を調製した。

【0048】以下、このポリエチレン樹脂組成物を用い、実施例1と同様にして、30メッシュ以下の粒径を有するパウダーを調製し、回転成形を行ない、成形体を得た。得られた成形体から試験片をとり、引張試験、オルゼン剛性試験、アイゾット衝撃試験および環境応力亀裂試験を上記方法に従って行なった。その結果を第1表に示す。

【0049】

【実施例3】実施例1において、エチレン・1-ヘキセン共重合体(M-PE(1))を45重量部用い、かつ、エチレン・1-ブテン共重合体(Z-PE(1))70重量部の代わりに、上記エチレン・プロピレン共重合体(Z-PE(3))を55重量部用いた以外は、実施例1と同様にして、ポリエチレン樹脂組成物を調製した。

【0050】以下、このポリエチレン樹脂組成物を用い、実施例1と同様にして、30メッシュ以下の粒径を有するパウダーを調製し、回転成形を行ない、成形体を得た。得られた成形体から試験片をとり、引張試験、オルゼン剛性試験、アイゾット衝撃試験および環境応力亀裂試験を上記方法に従って行なった。その結果を第1表に示す。

【0051】

【実施例4】実施例1において、エチレン・1-ヘキセン共重合体(M-PE(1))30重量部の代わりに、上記エチレン・1-ヘキセン共重合体(M-PE(2))を30重量部用い、かつ、エチレン・1-ブテン共重合体(Z-PE(1))70重量部の代わりに、上記エチレン・プロピレン共重合体(Z-PE(4))を70重量部用いた以外は、実施例1と同様にして、ポリエチレン樹脂組成物を調製した。

【0052】以下、このポリエチレン樹脂組成物を用い、実施例1と同様にして、30メッシュ以下の粒径を

有するパウダーを調製し、回転成形を行ない、成形体を得た。得られた成形体から試験片をとり、引張試験、オルゼン剛性試験、アイゾット衝撃試験および環境応力亀裂試験を上記方法に従って行なった。その結果を第1表に示す。

【0053】

【実施例5】実施例1において、エチレン・1-ヘキセン共重合体(M-PE(1))を25重量部用い、かつ、エチレン・1-ブテン共重合体(Z-PE(1))70重量部の代わりに、上記エチレン単独重合体(Z-PE(5))を75重量部用いた以外は、実施例1と同様にして、ポリエチレン樹脂組成物を調製した。

【0054】以下、このポリエチレン樹脂組成物を用い、実施例1と同様にして、30メッシュ以下の粒径を有するパウダーを調製し、回転成形を行ない、成形体を得た。得られた成形体から試験片をとり、引張試験、オルゼン剛性試験、アイゾット衝撃試験および環境応力亀裂試験を上記方法に従って行なった。その結果を第1表に示す。

【0055】

【実施例6】まず、一の重合器において、ジルコニウムを含むメタロセン系オレフィン重合用触媒の存在下に、エチレンと1-ヘキセンとを共重合して、密度(ASTM D 1505)が0.904g/cm³、MFR(ASTM D 1238, 190℃、2.16kg荷重)が1g/10分であるエチレン・1-ヘキセン共重合体(M-PE(3))を調製した。

【0056】続いて、このエチレン・1-ヘキセン共重合体(M-PE(3))を、上記重合器と直列に結合した他の重合器に導いた後、この他の重合器において、ジルコニウムを含むメタロセン系オレフィン重合用触媒の存在下に、さらにエチレンと1-ヘキセンとを共重合して、密度(ASTM D 1505)が0.957g/cm³、MFR(ASTM D 1238, 190℃、2.16kg荷重)が8.8g/10分であるエチレン・1-ヘキセン共重合体(M-PE(4))を調製し、密度(ASTM D 1505)が0.940g/cm³、MFR(ASTM D 1238, 190℃、2.16kg荷重)が3.9g/10分のポリエチレン樹脂組成物を得た。この組成物におけるエチレン・1-ヘキセン共重合体(M-PE(3))とエチレン・1-ヘキセン共重合体(M-PE(4))との重量比は、30/70であった。

【0057】以下、このポリエチレン樹脂組成物を用い、実施例1と同様にして、30メッシュ以下の粒径を有するパウダーを調製し、回転成形を行ない、成形体を得た。得られた成形体から試験片をとり、引張試験、オルゼン剛性試験、アイゾット衝撃試験および環境応力亀裂試験を上記方法に従って行なった。その結果を第1表に示す。

【0058】

【比較例1】実施例1において、実施例1で得られたポ

リエチレン樹脂組成物の代わりに、エチレン・4-メチル-1-ペンテン共重合体(Z-PE(6))を用いた以外は、実施例1と同様にして、30メッシュ以下の粒径を有するパウダーを調製し、回転成形を行ない、成形体を得た。

【0059】得られた成形体から試験片をとり、引張試*

* 験、オルゼン剛性試験、アイゾット衝撃試験および環境応力亀裂試験を上記方法に従って行なった。その結果を第1表に示す。

【0060】

【表1】

第1表

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	比較例1
エチレン・ α -オレフィン共重合体(A)							
密度 (g/cm ³)	0.905	0.905	0.905	0.905	0.905	0.904	—
MFR (g/10分)	1	1	1	4	1	1	—
エチレン単独重合体またはエチレン・ α -オレフィン共重合体(B)							
密度 (g/cm ³)	0.957	0.966	0.970	0.965	0.968	0.957	—
MFR (g/10分)	8.3	12.6	16	11	5.2	8.8	—
樹脂組成物中の(A)/(B)(重量比)	30/70	40/60	45/55	30/70	25/75	30/70	—
樹脂組成物または樹脂の物性							
密度 (g/cm ³)	0.940	0.940	0.940	0.945	0.951	0.940	0.944
MFR (g/10分)	3.6	3.2	3.2	7.8	3.4	3.9	7.1
回転成形体の物性							
引張特性							
降伏点応力 (MPa)	17	19	19	19	22	17	18
破断点抗張力 (MPa)	32	30	33	28	28	33	26
破断点伸び (%)	860	750	760	900	820	890	760
オルゼン剛性 (MPa)	420	430	420	490	680	420	500
アイゾット衝撃強度 (J/m)	>690	NB	>690	83	>690	>680	45
ESCR (hr)	>600	>600	>600	93	>600	>600	16

(註1) 実施例1～5の樹脂組成物：成分(A)と成分(B)とのメルトブレンド物。

(註2) 実施例6の樹脂組成物：成分(A)の調製と成分(B)の調製を連続して行なうことにより得られた樹脂組成物。

(註3) 表中のNB：衝撃試験で試験片が破壊しなかったことを示す。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁷

識別記号

F I

テーマコード(参考)

// B 2 9 K 23:00

B 2 9 K 23:00

B 2 9 L 22:00

B 2 9 L 22:00

EUROPEAN PATENT OFFICE

Pat nt Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 2001089615
PUBLICATION DATE : 03-04-01

APPLICATION DATE : 23-06-00
APPLICATION NUMBER : 2000194925

APPLICANT : MITSUI CHEMICALS INC;

INVENTOR : TANAKA MUTSUHIRO;

INT.CL. : C08L 23/06 B29C 41/04 C08J 5/00 C08L 23/08 C08L 23/16 // B29K 23:00 B29L 22:00

TITLE : ROTATIONAL MOLDING POLYETHYLENE RESIN COMPOSITION AND ROTATIONAL MOLDING PRODUCT USING THE SAME COMPOSITION

ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a rotational molding polyethylene resin composition which excels in rotational moldability and can prepare rotational molding products having impact resistance and environmental stress cracking resistance superior to those of the conventional polyethylene rotational molding products, and the rotational molding product using the composition.

SOLUTION: This rotation molding polyethylene resin composition comprises (A) an ethylene/ α -olefin copolymer which has a density of 0.880-0.930 g/cm³ and an MFR of 0.01-5 g/10 min and (B) an ethylene homopolymer or an ethylene/ α -olefin copolymer which has a density of 0.931-0.974 g/cm³ and an MFR of 0.5-20 g/10 min, and the weight ratio [(A)/(B)] of the both components is 10/90 to 50/50 and, simultaneously, the density of a blend composed of the both components is 0.920-0.960 g/cm³, and the MFR of the blend is 1-10 g/10 min. It is preferred that component (A) is a copolymer prepared by using a metallocene type olefin polymerization catalyst and component (B) is a (co)polymer prepared by using a metallocene type or Ziegler type olefin polymerization catalyst. Rotational molding products are composed of the polyethylene composition.

COPYRIGHT: (C)2001,JPO